

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294570

(P2001-294570A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	2 H 0 2 5
C 0 7 D 311/22		C 0 7 D 311/22	4 C 0 2 3
333/46		333/46	4 C 0 6 2
335/02		335/02	4 H 0 0 6
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-332968(P2000-332968)

(22) 出願日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(31) 優先権主張番号 特願平11-310827

(32) 優先日 平成11年11月1日 (1999. 11. 1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-33652(P2000-33652)

(32) 優先日 平成12年2月10日 (2000. 2. 10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 前田 勝美

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホニウム塩化合物、フォトレジスト組成物、およびそれを用いたパターン形成方法

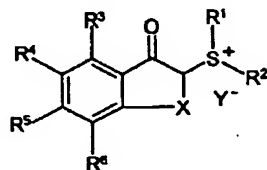
(57) 【要約】

【課題】 波長220nm以下の紫外光に対して透明性が良く、かつ光反応効率（光酸発生効率）が高く、130～220nmの波長の露光に対応した化学増幅型レジスト材料に利用される新規な光酸発生剤の提供。

【解決手段】 本発明の光酸発生剤は、下記一般式

(1) :

【化1】



(1)

(式中、R¹、R²はそれぞれ独立に、直鎖または分枝のアルキル基、単環式または橋架け環式の環状アルキル基、または、R¹とR²が互いにつながり環を形成した基あるいは前記環上にオキシ置換された基、R³、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、Xは-CH₂-、-C₂H₄-

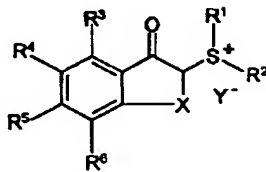
または-OCH₂-、Y⁻は対イオンを表す)で示されるスルホニウム塩化合物である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)：

【化1】



(1)

(式中、

R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、直鎖のアルキル基、分枝のアルキル基、単環式の環状アルキル基および橋架け環式の環状アルキル基からなる群から選択される基、または、前記の飽和炭素骨格を有する R^1 、 R^2 が互いにつながり環を形成した基、あるいは、 R^1 、 R^2 が互いにつながり環を形成し、さらにオキシ置換がなされた基であり、

R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基からなる群から選択される基であり、

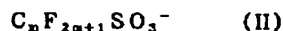
Xは、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ （但し、 $-OCH_2-$ はオキシ基とベンゼン環が結合する）からなる群から選択される基であり、

Y^- は対イオンを表す）で示されるスルホニウム塩化合物。

【請求項2】 Y^- で表される対イオンが、

下記一般式(II)：

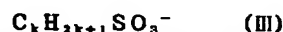
【化2】



(式中、 m は1～9の正の整数を表す)で示されるパーフルオロアルキルスルホナートイオン、

下記一般式(III)：

【化3】



(式中、 k は1～9の正の整数を表す)で示されるアルキルスルホナートイオン、ベンゼンスルホナートイオン、アルキルベンゼンスルホナートイオン、フッ素置換ベンゼンスルホナートイオン、フッ素置換アルキルベンゼンスルホナートイオン、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 Br^- 、 I^- からなる群から選択される陰イオン種であることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩化合物。

【請求項3】 スルホニウム塩化合物を光酸発生剤として含有するポジ型フォトレジスト組成物であって、前記スルホニウム塩化合物として、請求項1または2に記載のスルホニウム塩化合物を用いることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】 スルホニウム塩化合物を光酸発生剤として含有するネガ型フォトレジスト組成物であって、前記スルホニウム塩化合物として、請求項1または2に記載

2

のスルホニウム塩化合物を用いることを特徴とするネガ型フォトレジスト組成物。

【請求項5】 フォトレジスト組成物の露光に、波長130～220nmの範囲から選択する露光光を用いるパターン形成方法であって、

パターン形成を行う被加工基板上に請求項3に記載のポジ型フォトレジスト組成物または請求項4に記載のネガ型フォトレジスト組成物を塗布する工程、

前記露光光を用いて所望のパターンを前記フォトレジスト組成物の塗布皮膜に露光する工程、

露光後に、前記フォトレジスト組成物の塗布皮膜にベーク処理を施す工程、ならびに、ベーク処理を施した前記フォトレジスト組成物の塗布皮膜に現像処理を施す工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 波長130～220nmの範囲から選択する露光光としてArFエキシマレーザ光を用いることを特徴とする請求項5記載のパターン形成方法。

【請求項7】 波長130～220nmの範囲から選択する露光光としてF₂エキシマレーザ光を用いることを特徴とする請求項5記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学増幅型フォトレジスト材料用光酸発生剤として利用できる新規なスルホニウム塩化合物、ならびに、係る新規なスルホニウム塩化合物を光酸発生剤として添加する化学増幅型フォトレジスト組成物、前記フォトレジスト組成物をパターン形成に利用する方法に関する。より具体的には、露光波長を130nm以上220nm以下の遠紫外から真空紫外の領域とする化学増幅型フォトレジスト材料用光酸発生剤として、好適に利用できる新規なスルホニウム塩化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイス、例えば、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ）などに代表される高集積回路素子では、一層の高密度、高集積化、あるいは高速化の要望が高い。それに伴い、各種電子デバイス製造分野では、ハーフミクロンオーダーの微細加工技術の確立、例えば、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィー技術開発に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】フォトリソグラフィー技術において、パターンの微細化を図る手段の一つは、レジストのパターン形成の際に使用する露光光の波長を短くする方法がある。一般に、光学系の解像度(R)はレイリーの式、 $R = k \cdot \lambda / NA$ （ここで、 λ は露光光源の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセスファクター）で表すことができる。パターンの微細化を進めるためには、用いる光学系をより高解像度とする必要があり、すなわち光学系の解像度Rの値を小さくする際には、露光光の波長 λ

を短くする必要がある。

【0004】例えば256メガビットの集積度のDRAMの製造では、最小パターン寸法0.22 μ mラインアンドスペースの解像度が要求され、従ってKrFエキシマレーザ（波長248nm）が光源として使用されている。次世代の1ギガビット以上の集積度を持つDRAMの製造では、加工寸法が0.15 μ m以下となり、さらに微細な加工技術を必要とするため、ArFエキシマレーザ（193nm）、F₂エキシマレーザ（157nm）などのより短波長の光（遠紫外光、真空紫外光）の利用が有効であり、かつ必要となると考えられている。現在では、ArFエキシマレーザリソグラフィが盛んに研究されている〔Donald C. ホッファーら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Photopolymer Science and Technology）、9巻（3号）、387頁～397頁（1996年）などを参照〕。

【0005】一方ArFエキシマレーザやF₂エキシマレーザを用いる場合、これらのレーザに利用するガスの寿命が短いこと、レーザ光によるレンズのダメージが大きいことなどから、露光用レジストの開発に際しては、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用する化学増幅型レジストが良く知られている。例えば、現在知られている代表的な例として、特開平2-27660号公報に記載される、ポリ（p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン）と光酸発生剤のトリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアルセナートとの組み合わせからなるレジストなどが挙げられる。このような化学増幅型レジストは、現在KrFエキシマレーザ用レジストに広く用いられている〔例えば、ヒロシ イトー、C. グラントウィルソン、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ 242巻、11頁～23頁（1984年）などを参照〕。

【0006】化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である光酸発生剤から光照射によりプロトン酸が発生し、このプロトン酸が露光後の加熱処理によりレジスト樹脂などと酸触媒反応を起こすことである。この酸触媒作用を利用することで、光反応効率（一光子あたりの反応）が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では、開発されているレジストの大半は、化学増幅型である。現在使用されている光酸発生剤の例として、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー（Journal of the Organic Chemistry）43巻、15号、3055～3058頁（1978年）に記載されているJ. V. クリベロ（J. V. Crivello）らが開発したトリフェニルスルホニウム塩誘導体が挙げられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】既に提案されているArFエキシマレーザ用化学増幅型レジストに利用される光酸発生剤の代表的なものは、トリフェニルスルホニウム塩誘導体である〔例えば、野崎ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Photopolymer Science and Technology）10巻、4号、545～550頁（1997年）、あるいはYamachikaら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Photopolymer Science and Technology）12巻、4号、553～560頁（1999年）などを参照〕。しかしながら、これらのトリフェニルスルホニウム塩誘導体は、220nm以下の光を強く吸収するため、トリフェニルスルホニウム塩誘導体を光酸発生剤として用いた場合、レジストの透明性が低くなり、それに伴い解像性が低下するとう問題を有している〔例えば、内藤卓也、第8回光反応・電子用材料研究会講座、講演要旨集、16～18頁（1999年）などを参照〕。

【0008】そのため、ArFエキシマレーザに代表される130～220nmの波長の露光に対応したレジスト材料の開発において、現在研究開発の対象となっている技術的課題の一つは、波長220nm以下の紫外光に対して透明性が良く、かつ光反応効率（光酸発生効率）が高い光酸発生剤の開発である。

【0009】本発明は、上記の課題を解決するもので、本発明の目的は、ArFエキシマレーザに代表される130～220nmの波長の露光に対応した化学増幅型レジスト材料に利用される新規な光酸発生剤、より具体的には、波長220nm以下の紫外光に対し透明性が良く、かつ光反応効率（光酸発生効率）が高い新規な光酸発生剤を提供することである。加えて、本発明は、係る新規な光酸発生剤を用いる化学増幅型レジスト組成物とこのフォトレジスト組成物をパターン形成に利用する方法を提供することである。特に、前記波長220nm以下の紫外光に対して透明性が良く、かつ光反応効率（光酸発生効率）が高い特質を有する新規な構造のスルホニウム塩化合物を提供することである。

【0010】

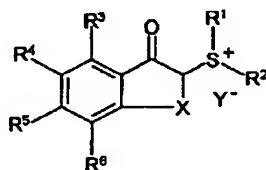
【課題を解決するための手段】発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究を進め、種々の新規な構造のスルホニウム塩化合物を創出し、その特性を調べたところ、従来のトリフェニルスルホニウム塩誘導体の種々のフェニル基に換えて、1-オキシインダン-2-イル基または種々の置換1-オキシインダン-2-イル基、1-テトラロン-2-イル基または種々の置換1-テトラロン-2-イル基、あるいは4-クロマノン-2-イル基または種々の置換4-クロマノン-2-イル基を含

む、以下に述べる一般式(Ⅰ)で示されるスルホニウム塩化合物は、光反応効率(光酸発生効率)が高く、加えて、波長220nm以下の紫外光に対する透明性も優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明のスルホニウム塩は、下記一般式(Ⅰ)：

【0012】

【化4】



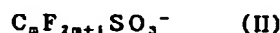
(Ⅰ)

【0013】(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、直鎖のアルキル基、分枝のアルキル基、単環式の環状アルキル基および橋架け環式の環状アルキル基からなる群から選択される基、または、前記の飽和炭素骨格を有する R^1 、 R^2 が互いにつながり環を形成した基、あるいは、 R^1 、 R^2 が互いにつながり環を形成し、さらにオキソ置換がなされた基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基からなる群から選択される基であり、Xは、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-OCH_2-$ (但し、 $-OCH_2-$ はオキシ基とベンゼン環が結合する)からなる群から選択される基であり、 Y^- は対イオンを表す)で示されるスルホニウム塩化合物である。

【0014】なお、前記 Y^- で表される対イオンは、一般式(Ⅱ)：

【0015】

【化5】



【0016】(式中、 m は1~9の正の整数を表す)で示されるパーフルオロアルキルスルホナートイオン、一般式(Ⅲ)：

【0017】

【化6】



【0018】(式中、 k は1~9の正の整数を表す)で示されるアルキルスルホナートイオン、ベンゼンスルホナートイオン、アルキルベンゼンスルホナートイオン、フッ素置換ベンゼンスルホナートイオン、フッ素置換アルキルベンゼンスルホナートイオン、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 Br^- 、 I^- からなる群から選択される陰イオン種とすると好ましい。

【0019】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、スルホニウム塩化合物を光酸発生剤として含有するポジ型フォトレジスト組成物であって、前記スルホニウム塩化合物として、上記本発明のスルホニウム塩化合物を用いることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物であ

る。また、本発明のネガ型フォトレジスト組成物は、スルホニウム塩化合物を光酸発生剤として含有するネガ型フォトレジスト組成物であって、前記スルホニウム塩化合物として、上記本発明のスルホニウム塩化合物を用いることを特徴とするネガ型フォトレジスト組成物である。

【0020】本発明のフォトレジスト組成物を用いたパターン形成方法は、フォトレジスト組成物の露光に、波長130~220nmの範囲から選択する露光光を用いるパターン形成方法であって、パターン形成を行う被加工基板上に上記の本発明のポジ型フォトレジスト組成物またはネガ型フォトレジスト組成物を塗布する工程、前記露光光を用いて所望のパターンを前記フォトレジスト組成物の塗布皮膜に露光する工程、露光後に、前記フォトレジスト組成物の塗布皮膜にベーク処理を施す工程、ならびに、ベーク処理を施した前記フォトレジスト組成物の塗布皮膜に現像処理を施す工程を含むことを特徴とするパターン形成方法である。なお、前記波長130~220nmの範囲から選択する露光光として、波長193nmのArFエキシマレーザ光、あるいは、波長157nmのF₂エキシマレーザ光を用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明のスルホニウム塩化合物は、上記一般式(Ⅰ)で示される構造を有するが、その特徴はスルホニウム塩が、1-オキシインダン-2-イル基または種々の置換1-オキシインダン-2-イル基、1-テトラロン-2-イル基または種々の置換1-テトラロン-2-イル基、あるいは4-クロマノン-2-イル基または種々の置換4-クロマノン-2-イル基から選択する環基と、 R^1 、 R^2 で示される各種アルキル基などで構成される点に特徴がある。露光自体は、1-オキシインダン-2-イル基または種々の置換1-オキシインダン-2-イル基、1-テトラロン-2-イル基または種々の置換1-テトラロン-2-イル基、あるいは4-クロマノン-2-イル基または種々の置換4-クロマノン-2-イル基、これらの環基部分に由来する吸収が利用される。一方、残る R^1 、 R^2 で示される基に由来する吸収は、上記する波長130~220nmの範囲で非常に小さいため、本発明のスルホニウム塩化合物は、前記の波長220nm以下の紫外光に対して透明性が優れたものとなる。加えて、露光に際して発生するプロトン酸： H^+-Y^- の生成率自体は、高く保たれたものとなる。化学増幅型フォトレジスト組成物中で起こる反応、すなわち、この発生するプロトン酸： H^+-Y^- が触媒する、レジスト樹脂における酸触媒反応自体は同じである。本発明のスルホニウム塩化合物は、波長220nm以下の紫外光に対して透明性が優れるため、レジスト膜中の深くまでより均一に露光光が達し、従って、膜深さ方向により均一なプロトン酸の発生が起こるため、パターン転写の際高い解像度が得られる。

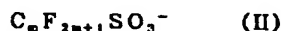
【0022】本発明のスルホニウム塩化合物において、一般式(1)のスルホニウム基に置換する R^1 、 R^2 は、各々独立して直鎖状、分枝状、単環式、あるいは橋架け環式アルキル基、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等の直鎖のアルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基などの分枝のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの単環式のシクロアルキル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロデシル基などの橋架け環式アルキル基などが好適な基の例として挙げられる。加えて、 R^1 、 R^2 が互いに結合して環を形成しても良く、その際には、上記炭素骨格を含む二価の基： $-R^1-R^2-$ となるが、より具体的には、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などのアルキレン基、これらのアルキレン基にさらにオキソ置換がなされている、2-オキソテトラメチレン基、3-オキソペンタメチレン基などのオキソアルキレン基などが好適な基の例として挙げられる。一般に、二価の基： $-R^1-R^2-$ がSとともに形成する環は、好ましくは4員環～8員環、より好ましくは5員環または6員環を構成するとよい。なお好適な基は、前記する具体的な基に限定されるものではない。

【0023】一般式(1)の環基、すなわち、1-オキソインダン-2-イル基、1-テトラロン-2-イル基、あるいは4-クロマノン-2-イル基上の R^3 から R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、より具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等、炭素数1～4のアルキル基、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等、炭素数1～4のアルコキシ基、より具体的には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。これら具体的な基は、好適な基の一例であるが、好適な基はこれらだけに限定されるものではない。

【0024】一般式(1)で示されるスルホニウム塩化合物中、 Y^- で示される対イオンは、先に述べたように露光に際して、プロトン酸： H^+-Y^- となる。実際の触媒作用は、用いるレジスト樹脂に応じて、自ずから定まるものである。従って、用いるレジスト樹脂に応じて、従来よりこの種の光酸発生剤に用いられている陰イオン種 Y^- を選択することができる。より具体的には、一般式(11)：

【0025】

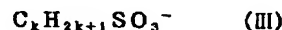
【化7】



【0026】(式中、 m は1～9の正の整数を表す)で示されるパーフルオロアルカンスルホナートイオン、例えば、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメタンスルホナートイオン)、 $C_2F_5SO_3^-$ (ノナフルオロブタンスルホナートイオン)、 $C_3F_7SO_3^-$ (ヘプタデカフルオロオクタンスルホナートイオン)等が好適な例として挙げられる。なお、好適なパーフルオロアルカンスルホナートイオンはこれらだけに限定されるものではない。同じく、一般式(111)：

【0027】

【化8】



【0028】(式中、 k は1～9の正の整数を表す)で示されるアルカンスルホナートイオン、例えば、 $CH_3SO_3^-$ (メタンスルホナートイオン)、 $C_2H_5SO_3^-$ (エタンスルホナートイオン)、 $C_3H_7SO_3^-$ (1-オクタンスルホナートイオン)、 $C_4H_9SO_3^-$ (1-ノナンスルホナートイオン)等が好適な例として挙げられる。なお、好適なアルカンスルホナートイオンはこれらだけに限定されるものではない。

【0029】また、ベンゼンスルホナートイオン、ならびにアルキルベンゼンスルホナートイオン、例えば、p-トルエンスルホナートイオン、キシレンスルホナートイオン等が好適な例として挙げられる。なお、好適なアルキルベンゼンスルホナートイオンはこれらだけに限定されるものではない。

【0030】同じく、フッ素置換ベンゼンスルホナートイオン、例えば、4-フルオロベンゼンスルホナートイオン、ペンタフルオロベンゼンスルホナートイオン等も好適な例として挙げられるが、好適なフッ素置換ベンゼンスルホナートイオンはこれらだけに限定されるものではない。また、フッ素置換アルキルベンゼンスルホナートイオン、例えば、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホナートイオン、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホナートイオン等も好適な例として挙げられる。但し、好適なフッ素置換アルキルベンゼンスルホナートイオンは、これらに限定されるものではない。

【0031】その他、 BF_4^- (テトラフルオロボラートイオン)、 AsF_6^- (ヘキサフルオロアルセナートイオン)、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモナートイオン)、 PF_6^- (ヘキサフルオロホスファートイオン)などの種々のフッ化物イオン、並びに Br^- (臭化物イオン)、 I^- (ヨウ化物イオン)等のハロゲン化物イオンが、好ましい対イオンの例として挙げられる。なお、好適な無機陰イオン種は、これらに限定されるものではない。

【0032】本発明のスルホニウム塩化合物中、 Y^- で表される対イオンは、先に述べたように露光に際して、プロトン酸： H^+-Y^- となる。このプロトン酸による酸触媒作用が維持される必要があり、生成するプロトン酸が露光後に実施されるベーク処理において、蒸発・飛散などを起こさない対イオンを選択するとより好ましい。

【0033】本発明のフォトレジスト組成物は、ポジ型フォトレジスト組成物及びネガ型フォトレジスト組成物のいずれの構成をもとることができる。すなわち、本発明のフォトレジスト組成物は、化学増幅型レジストであり、光酸発生剤として本発明のスルホニウム塩化合物を含み、レジストに用いる樹脂、及びこれらを溶解する溶剤を主な構成成分とするものである。なお、ネガ型フォトレジストでは、従来のネガ型フォトレジストと同様に、露光部での樹脂の不溶化反応を促進させるための架橋剤等を添加しても良い。

【0034】本発明のフォトレジスト組成物においては、一般式(Ⅰ)で表されるスルホニウム塩化合物を光酸発生剤として用いる。その際、一種の化合物を単独で用いられるが、二種以上を混合しても良い。この種の化学増幅型レジストでは、光酸発生剤は樹脂に対して一定の比率で添加混合させるものであり、溶剤は、樹脂、光酸発生剤、その他の添加剤を均一に溶解させる役割を果たす。また溶剤は、フォトレジスト組成物の粘性を調整し、塗布性を所望の範囲とする目的で種々に選択される。フォトレジスト組成物中に含まれる溶剤を除く、全構成成分100重量部中、一般式(Ⅰ)のスルホニウム塩化合物を、通常0.2～30重量部、好ましくは1～15重量部含有させると良い。この含有率が0.2重量*

*部以上で十分な感度を得られ、パターンの形成が容易となる。また30重量部以下であると、均一な塗布膜の形成が容易になり、さらに現像後には残渣(スカム)が発生しにくくなる。用いるレジスト樹脂の種類、一般式

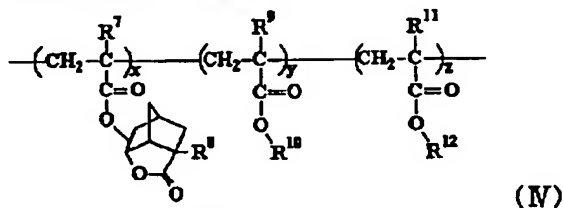
(Ⅰ)のスルホニウム塩化合物から生成するプロトン酸による酸触媒反応性に応じて、前記の範囲内で適宜含有率を選択するとよい。

【0035】また本発明のポジ型フォトレジスト組成物においては、用いるレジスト樹脂には、露光波長、具体的には220nm以下の遠紫外から真空紫外の領域の光に対して高透明であり、且つ酸の作用によりアルカリ現像液に可溶化する樹脂を適当に設定して用いることができる。なお、フォトレジスト組成物中に含まれる溶剤を除く、全構成成分100重量部中、樹脂の含有率は通常60～99.8重量部、好ましくは75～99重量部とするとよい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物に好ましく用いられる樹脂の一例として、下記の樹脂を挙げることができる。

【0036】例えば、特開2000-026446号公報に記載される下記一般式(Ⅳ)：

【0037】

【化9】



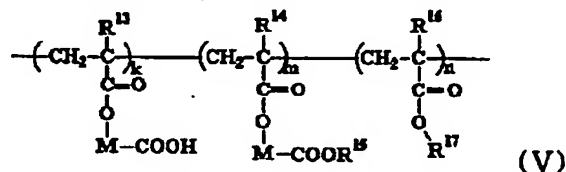
【0038】(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} は、水素原子またはメチル基、 R^{10} は、酸により分解する基、または酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、 R^{12} は、水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基を表す。

【0039】また、 x 、 y 、 z は、それぞれ $x+y+z \leq 1$

≤ 1 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ を満たす任意の数である。また重合体の重量平均分子量は2000～200000である)で示される樹脂、特許第2856116号公報に記載される下記一般式(Ⅴ)：

【0040】

【化10】



【0041】(式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} は、水素原子またはメチル基、 M は、炭素数7～13の有橋環式炭化水素基を有する基、 R^{15} は、酸により分解する基、 R^{17} は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基を表す。

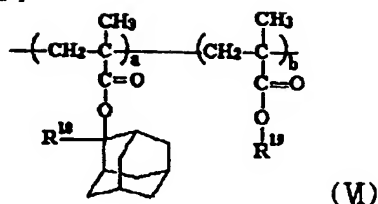
【0042】また、 k 、 m 、 n はそれぞれ $k+m+n = 1$ 、 $0 < k < 1$ 、 $0 < m < 1$ 、 $0 \leq n < 1$ を満たす任意の数である。また重合体の重量平均分子量は2000～

200000である)で示される樹脂、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)10巻、4号、545～550頁(1997年)に記載される下記一般式(Ⅵ)：

【0043】

11

【化11】



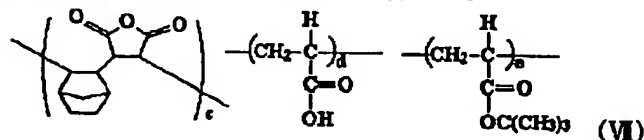
【0044】(式中、 R^{13} は、メチル基またはエチル基、 R^{14} は、ラクトン構造を有する基、また、 a 、 b は*10

12

*それぞれ $a + b = 1$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ を満たす任意の数である。また重合体の重量平均分子量は2000~200000である)で示される樹脂、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)10巻、3号、511~520頁(1997年)に記載される一般式(VII)：

【0045】

【化12】



【0046】(式中、 c 、 d 、 e は、それぞれ $c + d + e = 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $0 < e < 1$ を満たす任意の数である。また重合体の重量平均分子量は2000~200000である)で示される樹脂等が好ましい樹脂の一例として挙げられる。なお、上記の高透明性と酸触媒に対する反応性を有する限り、ここに具体的に示すポジ型のレジスト樹脂以外のものも同じく好適に用いることができる。

【0047】また、本発明のネガ型フォトレジスト組成物においては、用いるレジスト樹脂には、露光波長、具体的には220nm以下の遠紫外から真空紫外の領域の光に対して高透明であり、且つ酸の作用によりアルカリ現像液に不溶化する樹脂を適当に設定して用いることができる。なお、フォトレジスト組成物中に含まれる溶剤※

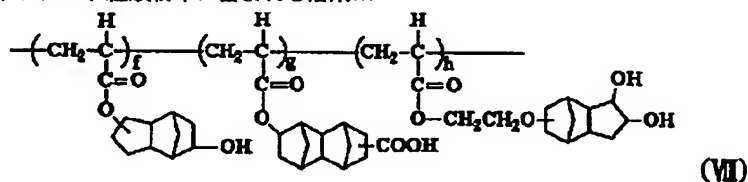
※を除く、全構成成分100重量部中、樹脂の含有率は通常60~99.8重量部、好ましくは70~99重量部とする。本発明のネガ型フォトレジスト組成物に好ましく用いられる樹脂の一例として、下記の樹脂を挙

20

げることができる。
【0048】例えば、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)12巻、3号、487~492頁(1999年)に記載される下記一般式(VIII)：

【0049】

【化13】

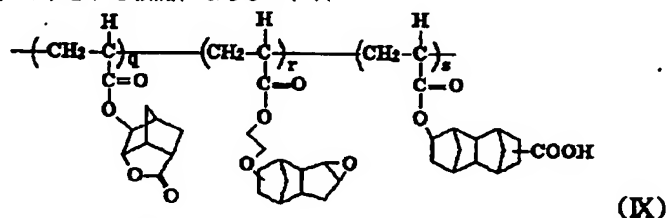


【0050】(式中、 f 、 g 、 h は、それぞれ $f + g + h = 1$ 、 $0 \leq f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 \leq h < 1$ を満たす任意の数である。また重合体の重量平均分子量は2000~200000である)で示される樹脂、ならびに、★

★下記一般式(IX)：

【0051】

【化14】



【0052】(式中、 q 、 r 、 s は、それぞれ $q + r + s = 1$ 、 $0 \leq q < 1$ 、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ を満たす任意の数である。また重合体の重量平均分子量は2000~200000である)で示される樹脂などが好まし

50

い樹脂の一例として挙げられる。なお上記の高透明性と酸触媒に対する反応性を有する限り、ここに具体的に示すネガ型のレジスト樹脂以外のものも同じく好適に用いることができる。

【0053】また、ネガ型フォトレジスト組成物には、露光部における樹脂の不溶化反応を促進する架橋剤を添加することができる。好ましい架橋剤として、ヘキサメトキシメチルメラミン、1, 3, 4, 6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、1, 3-ビス(メトキシメチル)-4, 5-ビス(メトキシメチル)エチレンウレア、1, 3-ビス(メトキシメチル)ウレア等のユリア・メラミン系架橋剤、ならびに2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3, 4, 8(9)-トリヒドロキシトリシクロデカン等の多価アルコール等を一例として挙げられる。好適な架橋剤は、これら例示するものに限定されるものではない。また、一種を単独で添加してもよく、あるいは二種類以上を混合して用いてもよい。

【0054】なお、本発明のフォトレジスト組成物には、樹脂やスルホニウム塩化合物などに加えて、適量の溶剤が含まれる。この溶剤は、上記の樹脂とスルホニウム塩化合物からなる成分を均一に溶解し、またそのフォトレジスト組成物を用いてスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能である限り、いかなる有機溶媒でもよい。また、溶剤には一種類の有機溶媒を単独で用いてもよく、二種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどのアルコール類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノールなどの環状ケトン・アルコール類、メチルエチルケトンなどのケトン類、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などが、好ましい溶剤の一例として挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0055】また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物及びネガ型フォトレジスト組成物は、その「基本的な」構成成分は、一般式(1)のスルホニウム塩誘導体、樹脂、および溶剤であるが、必要に応じて、溶解阻止剤、架橋剤、塩基性化合物、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの付加的な添加成分を加えることができる。

【0056】本発明のパターン形成方法は、上記の本発

明のポジ型フォトレジスト組成物またはネガ型フォトレジスト組成物を利用して、フォトレジストの露光に波長130~220nmの範囲から選択する露光光を用いて、マスクパターンをフォトレジスト塗布膜上に転写形成する方法である。この工程では、フォトレジスト塗布、露光前のベーク処理、露光後のベーク処理、現像の各工程は、従来の化学増幅型レジストを用いるパターン形成と本質的に同じである。また、露光により生成したプロトン酸による酸触媒反応自体も、本質的に従来のトリフェニルスルホニウム塩化合物を光酸発生剤(感光剤)に用いる際と同じである。

【0057】

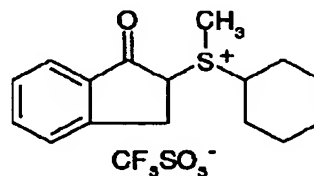
【実施例】次に、具体例を挙げて、本発明のスルホニウム塩化合物、その製造方法、ならびに係るスルホニウム塩化合物を光酸発生剤として用いるフォトレジスト組成物について、さらに詳細に説明する。また、前記フォトレジスト組成物を利用するパターン形成において、高い解像度が達成できることを具体例により示す。なお、これらの具体例は、本発明の好ましい態様であるが、本発明はこれらの例に、限定されるものではない。

【0058】(実施例1)

下記構造:

【0059】

【化15】



【0060】のスルホニウム塩化合物、すなわち、一般式(1)において、Xがメチレン基(-CH2-)、R¹がメチル基、R²がシクロヘキシル基、R³、R⁴、R⁵、R⁶が水素原子、Y⁻がトリフルオロメタンスルホネートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0061】シクロヘキシルメルカプタン5.5gをエタノール50mlに溶解し、そこに水酸化ナトリウム1.97gを加え加熱還流させる。水酸化ナトリウムが全て溶解したら放冷し、そこに2-ブロモ-1-インダノン(アルドリッチ社製)10gをエーテル20mlに溶解したものを滴下する。室温で3時間攪拌した後、反応混合物を冷水300mlに注ぐ。有機層をエーテル200mlで抽出し、エーテル層を塩化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄する。エーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを減圧下留去する。残さをシリカゲルカラムで分離精製(溶出液:ヘキサノール/酢酸エチル=9/1)することで2-(シクロヘキシルチオ)-1-インダノンを2.4g得た(収率23%)。次に2-(シクロヘキシルチオ)-1-インダノン2gをニトロメタン6mlに溶解し、そこにヨウ化メチル10.7gを加え

室温で攪拌する。1時間後、トリフルオロメタンスルホン酸銀2.09gをニトロメタン40mlに溶解したものを滴下する。室温で18時間攪拌後、析出しているヨウ化銀をろ別し、ろ液を減圧下1/3程度に濃縮する。残渣をエーテル250mlに滴下し、析出したスルホニウム塩をろ別する。さらに酢酸エチル-エタノールから再結することで上記構造のスルホニウム塩を2.42g得た(収率73%)。

【0062】融点: 122℃

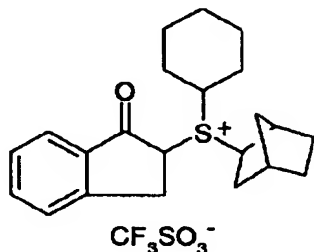
¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 1.2-2.36 (10H, m), 2.97, 3.14 (3H, s), 3.62 (1H, dt), 3.88-4.31 (2H, m), 4.77-5.02 (1H, m), 7.4-7.88 (4H, m)

(実施例2)

下記構造:

【0063】

【化16】



【0064】のスルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基(-CH₂-)、R¹がシクロヘキシル基、R²がノルボルニル基、R³、R⁴、R⁵、R⁶が水素原子、Y⁻がトリフルオロメタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

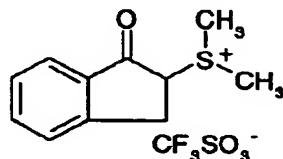
【0065】実施例1に記載する手順に従い、2-(シクロヘキシルチオ)-1-インダノン进行合成する。次いで、ヨウ化メチルに代えて、2-ブロモノルボルナンを用いて同様の手順で合成した(収率9%)。融点: 99℃。

【0066】(実施例3)

下記構造:

【0067】

【化17】



【0068】のスルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基(-CH₂-)、R¹、

R²がメチル基、R³、R⁴、R⁵、R⁶が水素原子、Y⁻がトリフルオロメタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0069】2-ブロモ-1-インダノン10gをエタノール50mlに溶解する。そこにメチルメルカプタンナトリウム塩の15%水溶液25mlを滴下する。そして室温で3時間攪拌した後、反応混合物を冷水300mlに注ぐ。有機層をエーテル200mlで抽出し、エーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを減圧下留去する。残渣をシリカゲルカラムで分離精製(溶出液: ヘキサン/酢酸エチル=7/1)することで2-(メチルチオ)-1-インダノンを3.2g得た(収率38%)。

【0070】次に2-(メチルチオ)-1-インダノン2gをニトロメタン10mlに溶解し、そこにヨウ化メチル14gを加え室温で攪拌する。1時間後、トリフルオロメタンスルホン酸銀2.88gをニトロメタン60mlに溶解したものを滴下する。室温で16時間攪拌後、析出しているヨウ化銀をろ別し、ろ液を減圧下1/3程度に濃縮する。残渣をエーテル200mlに滴下し、析出したスルホニウム塩をろ別する。さらにスルホニウム塩をアセトンに溶解し、エーテル中に再沈させる。その後、酢酸エチル-エタノールから再結することで上記構造のスルホニウム塩を2.95g得た(収率80%)。

【0071】融点: 132℃

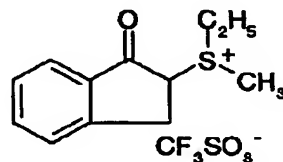
¹H-NMR (THF-d₄): δ (ppm) 3.14 (3H, s), 3.20 (3H, s), 3.74-3.95 (2H, m), 4.87-5.02 (1H, m), 7.38-7.85 (4H, m)

(実施例4)

下記構造:

【0072】

【化18】



【0073】のスルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基(-CH₂-)、R¹がエチル基、R²がメチル基、R³、R⁴、R⁵、R⁶が水素原子、Y⁻がトリフルオロメタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0074】実施例3に記載する手順に従い、2-(メチルチオ)-1-インダノン进行合成する。次いで、ヨウ化メチルに代えて、ブロモエタンを用いて、同様の手順で合成した(収率14%)。融点: 166℃

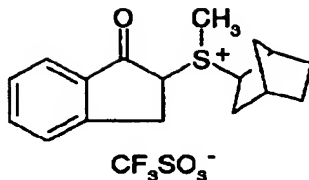
17

(実施例5)

下記構造:

【0075】

【化19】



【0076】のサルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基($-\text{CH}_2-$)、 R^1 がメチル基、 R^2 がノルボルニル基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が水素原子、 Y^- がトリフルオロメタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順に従い合成した。

【0077】実施例3に記載する手順に従い、2-(メチルチオ)-1-インダノン合成する。次いで、ヨウ化メチルに代えて2-ブロモノルボルナンを用いて、同様の手順で上記構造のサルホニウム塩を合成した(収率48%)。

【0078】融点: 102℃

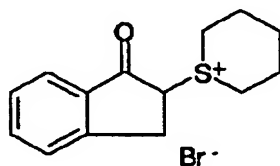
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.16-2.12 (8H, m)、2.26-2.76 (2H, m)、2.99, 3.13 (3H, s)、3.54-3.8 (1H, m)、3.84-4.34 (2H, m)、4.72-5.04 (1H, m)、7.41-7.9 (4H, m)

(実施例6)

下記構造:

【0079】

【化20】



【0080】のサルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基($-\text{CH}_2-$)、 R^1 、 R^2 が結合した二価の基($-\text{R}^1-\text{R}^2-$)であるペンタメチレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が水素原子、 Y^- が臭化物イオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0081】2-ブロモ-1-インダノン3.44gをアセトン20mlと水1mlの混合溶液に溶解し、そこにペンタメチレンスルフィド1.5gを加え室温で4日間攪拌する。析出したサルホニウム塩をろ別し、さらにメタノールに溶解し、エーテル中に再沈製することで上記構造のサルホニウム塩を1.75g得た(収率38%)。分解点: 122℃

(実施例7)

(10)

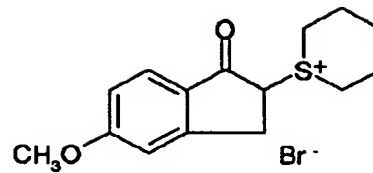
特開2001-294570

18

下記構造:

【0082】

【化21】



10 【0083】のサルホニウム塩、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基($-\text{CH}_2-$)、 R^1 、 R^2 が結合した二価の基($-\text{R}^1-\text{R}^2-$)であるペンタメチレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が水素原子、 Y^- が臭化物イオンである化合物を、下記の手順で合成した。

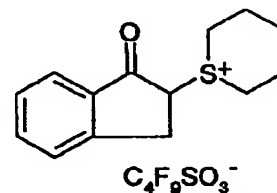
【0084】実施例6に記載する手順に従い、2-ブロモ-1-インダノンに代えて、2-ブロモ-5-メトキシ-1-インダノン(W. S. Johnsonら, J. Am. Chem. Soc., 66巻, 218-220頁(1944年))を用いて、上記構造のサルホニウム塩を合成した(収率30%)。分解点: 144℃

(実施例8)

下記構造:

【0085】

【化22】



30

【0086】のサルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基($-\text{CH}_2-$)、 R^1 、 R^2 が結合した二価の基($-\text{R}^1-\text{R}^2-$)であるペンタメチレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が水素原子、 Y^- がノナフルオロブタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0087】実施例6で得たサルホニウム塩1.5gを水12mlに溶解し、そこにノナフルオロブタンスルホン酸カリウム1.62gを水50mlに溶解したものを加え室温で攪拌する。3時間後析出した塩を濾別し水で洗浄する。次に塩をアセトンに溶解し、エーテル中に再沈させ、析出した塩をろ別する。その後、酢酸エチル-エタノール混合溶媒から再結することで、上記構造のサルホニウム塩を1.72g得た(収率67%)。

【0088】融点: 175℃

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ (ppm) 1.7-1.96 (2H, m)、2.0-2.16 (2H, m)、2.29-2.53 (2H, m)、3.73-4.06 (6H, m)、5.21 (1H, dd)、7.

50

19

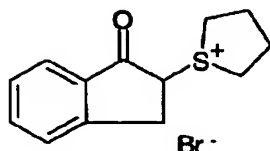
5-7. 89 (4H, m)

(実施例9)

下記構造:

【0089】

【化23】



【0090】のサルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基($-\text{CH}_2-$)、 R^1 、 R^2 が結合した二価の基($-\text{R}^1-\text{R}^2-$)であるテトラメチレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が水素原子、 Y^- が臭化物イオンである化合物を、下記の手順で合成した。

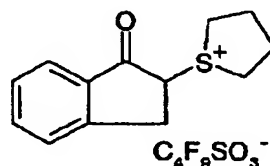
【0091】実施例6に記載する手順に従い、ペンタメチレンスルフィドに代えて、テトラヒドロチオフェンを用いて、上記構造のサルホニウム塩を合成した(収率33%)。分解点: 116°C

(実施例10)

下記構造:

【0092】

【化24】



【0093】のサルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基($-\text{CH}_2-$)、 R^1 、 R^2 が結合した二価の基($-\text{R}^1-\text{R}^2-$)であるテトラメチレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が水素原子、 Y^- がノナフルオロブタンサルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0094】まず、実施例9のサルホニウム塩を合成する。その後、実施例8に記載されている対イオン交換反応に準じて、ノナフルオロブタンサルホン酸カリウムを利用して、臭化物イオンをノナフルオロブタンサルホナートイオンに交換して、上記構造のサルホニウム塩を合成した(収率40%)。

【0095】融点: 156°C

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ (ppm) 2.35-2.71 (4H, m)、3.65-3.84 (1H, m)、4.18-4.35 (1H, m)、4.93 (1H, dd)、7.49-7.91 (4H, m)

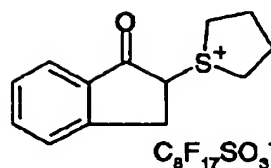
(実施例11)

下記構造:

【0096】

20

【化25】



【0097】のサルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基($-\text{CH}_2-$)、 R^1 、 R^2 が結合した二価の基($-\text{R}^1-\text{R}^2-$)であるテトラメチレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が水素原子、 Y^- がヘプタデカフルオロオクタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0098】まず、実施例9のサルホニウム塩を合成する。その後、実施例8に記載される対イオン交換反応に準じて、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸カリウムを用いて、臭化物イオンをヘプタデカフルオロオクタンスルホナートイオンに交換して合成した(収率32%)。

20 【0099】融点: 145°C

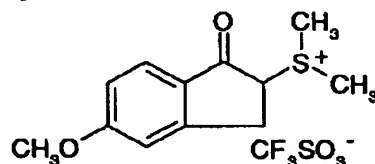
$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ (ppm) 2.35-2.71 (4H, m)、3.65-3.84 (1H, m)、4.18-4.35 (1H, m)、4.93 (1H, dd)、7.49-7.91 (4H, m)

(実施例12)

下記構造:

【0100】

【化26】



30

【0101】のサルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがメチレン基($-\text{CH}_2-$)、 R^1 、 R^2 がメチル基、 R^3 、 R^4 、 R^5 が水素原子、 R^6 がメトキシ基、 Y^- がトリフルオロメタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

40 【0102】2-ブロモ-5-メトキシ-1-インダン(W. S. Johnsonら, J. Am. Chem. Soc., 66巻, 218-220頁(1944年)) 5gをアセトン30mlに溶解し、そこにジメチルスルフィド1.29gを加え、室温で7日間攪拌する。析出した塩をろ別する。さらに塩をメタノールに溶解し、エーテル中に再沈することで臭化物塩1.73gを得た(収率28%)。次に臭化物塩1.5gを水10mlに溶解し、そこにトリフルオロメタンスルホン酸カリウム0.931gを水5mlに溶解したものを滴下し、室温で2時間攪拌する。析出した塩をろ別し、アセトン-エ

50

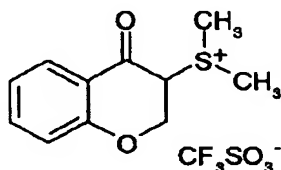
21

タノールで再沈精製した後、さらに、酢酸エチル-エタノール混合溶媒で再結することで、上記スルホニウム塩を0.83g得た(収率45%)。融点:135℃
(実施例13)

下記構造:

[0103]

[化27]



【0104】のスルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xが-OCH₂-、R¹、R²がメチル基、R³、R⁴、R⁵、R⁶が水素原子、Y⁻がトリフルオロメタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0105】3-ブロモ-4-クロマノン(W. S. Johnsonら、J. Am. Chem. Soc., 66巻、218-220頁(1944年)記載の方法に準じて、4-クロマノンから合成した。)10.4gをエタノール42mlに溶解し、そこにメチルメルカプタンナトリウム塩の15%水溶液21.3mlを滴下する。そして室温で2時間攪拌した後、反応混合物を冷水300mlに注ぐ。有機層をエーテル200mlで抽出し、エーテル層を塩化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄する。エーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去する。残渣をシリカゲルカラムで分離精製(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=3/1)することで3-メチル

チオ-4-クロマノンを1.52g得た(収率17%)。
【0106】次に3-メチルチオ-4-クロマノン1.48gをニトロメタン8mlに溶解する。そこにヨウ化メチル9.73gを加え室温で攪拌する。1時間後、トリフルオロメタンスルホン酸銀1.958gをニトロメタン40mlに溶解したものを滴下する。室温で20時間攪拌後、析出しているヨウ化銀をろ別し、ろ液を減圧下1/3程度に濃縮する。残渣をエーテル200mlに滴下し、析出したスルホニウム塩をろ別する。さらにスルホニウム塩をアセトンに溶解し、エーテル中に再沈させる。そして酢酸エチル-エタノールから再結することで上記構造のスルホニウム塩を1.77g得た(収率65%)。融点:113℃

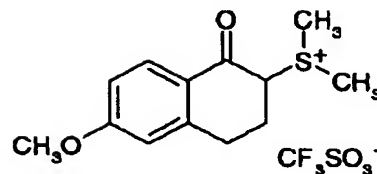
(実施例14)

下記構造:

[0107]

[化28]

22



【0108】のスルホニウム塩化合物、すなわち一般式(1)において、Xがエチレン基(-C₂H₄-)、R¹、R²がメチル基、R³、R⁴、R⁵が水素原子、R⁶がメトキシ基、Y⁻がトリフルオロメタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0109】2-ブロモ-6-メトキシ-1-テトラロン(W. S. Johnsonら、J. Am. Chem. Soc., 66巻、218-220頁(1944年)記載の方法に準じて、6-メトキシ-1-テトラロンより合成した。)20gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、そこにメチルメルカプタンナトリウム塩の15%水溶液36.5gを滴下する。そして室温で3時間攪拌した後、反応混合物を冷水300mlに注ぐ。有機層をエーテル200mlで抽出し、エーテル層を塩化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄する。エーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去する。残渣をヘキサン/酢酸エチル7/1混合溶媒320mlに溶解し、そこにシリカゲルを加え不純物を吸着させる。シリカゲルをろ別し、ろ液を減圧下濃縮することで6-メトキシ-2-(メチルチオ)-1-テトラロンを11.06g得た(収率64%)。

【0110】次に6-メトキシ-2-(メチルチオ)-1-テトラロン4gをニトロメタン20mlに溶解する。そこにヨウ化メチル22.99gを加え室温で攪拌する。1時間後、トリフルオロメタンスルホン酸銀4.623gをニトロメタン100mlに溶解したものを滴下する。室温で16時間攪拌後、析出しているヨウ化銀をろ別し、ろ液を減圧下1/3程度に濃縮する。残渣をエーテル200mlに滴下し、析出したスルホニウム塩をろ別する。さらにスルホニウム塩をアセトニトリルに溶解し、エーテル中に再沈させる。そして酢酸エチル-アセトニトリルから再結することで上記構造のスルホニウム塩を4.09g得た(収率59%)。

【0111】融点:130℃

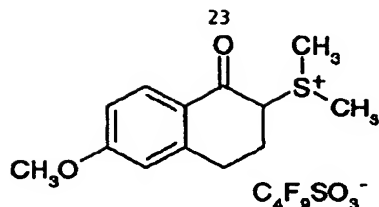
¹H-NMR(アセトン-d₆): δ(ppm) 2.49-2.63(1H, br)、3.12-3.17(3H, m)、3.29(6H, s)、3.93(3H, s)、5.28(1H, dd)、6.9-7.07(2H, m)、7.96(1H, d)

(実施例15)

下記構造:

[0112]

[化29]



【0113】のスルホニウム塩化合物、すなわち一般式 (I) において、Xがエチレン基 ($-C_2H_4-$)、 R^1 、 R^2 がメチル基、 R^3 、 R^4 、 R^5 が水素原子、 R^6 がメトキシ基、 Y^- がノナフルオロブタンスルホナートイオンである化合物を、下記の手順で合成した。

【0114】実施例14で合成した6-メトキシ-2-(メチルチオ)-1-テトラロン4.628gをアセトニトリル30mlに溶解する。そこに氷冷下、ノナフルオロブタンスルホン酸メチル6.54gをアセトニトリル10mlに溶解したものを滴下する。冷蔵庫で一晩放置後、エーテル250ml中に注ぐ、析出した塩をろ別する。そして塩をアセトニトリルに溶解し、エーテル中に再沈させ、さらにろ別した塩を酢酸エチル-アセトニトリル混合溶媒より再結することで、上記スルホニウム塩を6.33g得た(収率57%)。

【0115】融点: 143℃

1H -NMR (アセトン- d_6): δ (ppm) 2.49-2.63 (1H, br), 3.12-3.17 (3*

*H, m), 3.29 (6H, s), 3.93 (3H, s), 5.28 (1H, dd), 6.9-7.07 (2H, m), 7.96 (1H, d)

(実施例16)

(スルホニウム塩の透明性の評価) 本発明のスルホニウム塩化合物の波長130nm~220nmの遠紫外から真空紫外の領域における透明性の評価を行った。

【0116】実施例1で得たスルホニウム塩3.1mgをアセトニトリル25mlに溶解し、この溶液を用い光路長1mmの石英セルを利用して、紫外可視分光光度計(島津製作所製UV-365)を用いて吸収スペクトルを測定した。測定された吸光度から、193.4nm

(ArF光の波長)に対するモル吸光係数を求めた。同様にして、実施例3、4、8、10、13、及び14で得られたスルホニウム塩、並びに従来光酸発生剤に用いられているトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート(TPS)(みどり化学(株)製 TPS-105)に関してもモル吸光係数を求めた。表1に、求まったモル吸光係数示す。表1に示すように、本発明のスルホニウム塩化合物は従来のトリフェニルスルホニウム塩に比べ、ArF光に対する吸収が小さく、透明性に優れていることが示された。

【0117】

【表1】

スルホニウム塩化合物	193.4nmでのモル吸光係数 ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
実施例1のスルホニウム塩	16980
実施例3のスルホニウム塩	16052
実施例4のスルホニウム塩	17479
実施例8のスルホニウム塩	16441
実施例10のスルホニウム塩	17419
実施例14のスルホニウム塩	14149
TPS: $(C_6H_5)_3S^+ CF_3SO_3^-$	54230

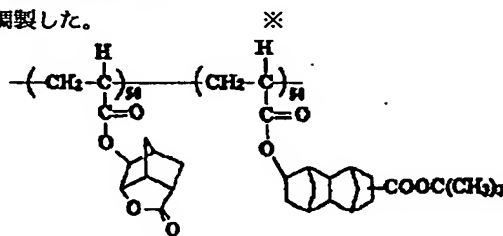
【0118】(実施例17)

(スルホニウム塩を用いたポジ型レジストのパターニング評価) 下記の(a)樹脂、(b)光酸発生剤、(c)溶剤組成からなるレジストを調製した。

※【0119】(a)下記構造の樹脂: 2g

【0120】

【化30】



【0121】(b)光酸発生剤: 実施例3で得たスルホニウム塩: 0.02g

(c)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート: 11.5g

前記の混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。4インチシリコン基板

上に前記レジストをスピンコート塗布し、130℃1分間ホットプレート上でベークし、膜厚0.4μmの薄膜を形成した。そして窒素で充分バージされた密着型露光実験機中に、レジストをコートしたウェハを静置した。

【0122】石英板上にクロムでパターンを描いたマス

クをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してA r Fエキシマレーザ光を照射した。その後、すぐさま110℃、60秒間ホットプレート上でベークし、液温23℃の2.38% TMAH (CH₃)₂NOH) 水溶液で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。その結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去されポジ型のパターンが得られた。同様に実施例10、13、14で得たスルホニウム塩、並びに比較例としてトリフ

*フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート (TPS) を光酸発生剤に用いたレジストについても評価した。表2に、感度および解像度の結果を示す。表2に示す結果から、本発明のスルホニウム塩化合物を用いたポジ型フォトレジスト組成物は優れた解像特性を有することが分かる。

【0123】

【表2】

光酸発生剤	解像度 (μm・L/S)	感度 (mJ/cm ²)
実施例3のスルホニウム塩	0.18	6
実施例10のスルホニウム塩	0.17	6.5
実施例13のスルホニウム塩	0.17	5.5
実施例14のスルホニウム塩	0.17	5.5
TPS: (C ₆ H ₅) ₃ S ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	0.19	6.5

【0124】(実施例18)

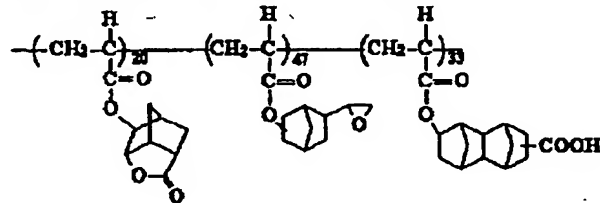
(スルホニウム塩を用いたネガ型レジストのパターニング評価) 下記の(a)樹脂、(b)光酸発生剤、(c)架橋剤および(d)溶剤の組成からなるレジストを調製※

※した。

【0125】(a) 下記構造の樹脂: 2 g

【0126】

【化31】



【0127】(b) 光酸発生剤: 実施例3で得たスルホニウム塩: 0.04 g

(c) 2,3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン: 0.3 g

(d) 乳酸エチル: 11.5 g

前記の混合物を0.2 μmのテフロン(登録商標)フィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。4インチシリコン基板上に前記レジストをスピンコート塗布し、80℃1分間ホットプレート上でベークし、膜厚0.4 μmの薄膜を形成した。そして窒素で充分バージされた密着型露光実験機中に、レジストをコートしたウェハーを静置した。

【0128】石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してA r Fエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま130★

★℃、60秒間ホットプレート上でベークし、液温23℃の2.38% TMAH水溶液で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の未露光部分のみが現像液に溶解除去されネガ型のパターンが得られた。同様に実施例10、13および14で得たスルホニウム塩、並びに比較例としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート (TPS) を用いたネガ型レジストについても評価した。表3に、感度および解像度の結果を示す。表3に示すように、本発明のスルホニウム塩化合物を用いたネガ型フォトレジスト組成物は優れた解像特性を有することが分かる。

【0129】

【表3】

光酸発生剤	解像度 (μm・L/S)	感度 (mJ/cm ²)
実施例3のスルホニウム塩	0.18	5
実施例10のスルホニウム塩	0.17	6
実施例13のスルホニウム塩	0.18	4.5
実施例14のスルホニウム塩	0.18	4.5
TPS: (C ₆ H ₅) ₃ S ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	0.19	6.8

【0130】

【発明の効果】本発明のスルホニウム塩化合物は、1-オキソインダン-2-イル基などを用いる構造であるの

で、波長130 nm~220 nmの遠紫外から真空紫外の領域における透明性に優れた光酸発生剤となる。従って、本発明のスルホニウム塩化合物を光酸発生剤に用い

るフォトリソ組成物は、ArFエキシマレーザなどの波長130nm～220nmの遠紫外から真空紫外の領域の露光光に対する感度、解像度に優れたものとな*

り、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
(72)発明者 中野 嘉一郎		F ターム (参考)	2H025 AA01 AB16 AC03 AC04 AC08
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株			AD01 AD03 BE07 BE10 BG00
式会社内			CB41 CC17
(72)発明者 長谷川 悦雄			4C023 JA05
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株			4C062 EE44
式会社内			4H006 AA01 AA03 AB92